

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-268753

(43)Date of publication of application : 28.11.1986

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
B32B 27/36
B65D 65/00

(21)Application number : 60-258620

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 20.11.1985

(72)Inventor : KURATSUJI TAKATOSHI
HIROSE MASAHIKO
MITA TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 59245885 Priority date : 22.11.1984 Priority country : JP

(54) POLYESTER PACKAGING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the material of high gas permeability resistance, mechanical strength and transparency, free from interlayer debonding, made up of polyethylene terephthalate component and aliphatic oxycarboxylic acid-copolymerized polyethylene isophthalate component.

CONSTITUTION: The objective material made up of (A) polyethylene terephthalate component and (B) 5W60mol% of $\leq 8C$ aliphatic oxycarboxylic acid-copolymerized polyethylene isophthalate component. This material may be either of multilayer structure with each layer constituted by the component (A) or (B), or of integrated structure by blending them. Said aliphatic oxycarboxylic acid is one selected from glycolic acid, hydroacrylic acid, 4-oxybutyric acid, 5-oxyvaleric acid, 6-oxycaproic acid, 7-oxyenanthic acid, 8-oxycaprylic acid and functional derivatives therefrom. The intrinsic viscosity of the component (A) is pref. 0.5W1.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-21107

(24) (44) 公告日 平成 7 年 (1995) 3 月 8 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P D			
B 6 5 D 65/00		Z 9145-3E		

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭60-258620	(71) 出願人	999999999 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(22) 出願日	昭和60年(1985)11月20日	(72) 発明者	倉辻 孝俊 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山工場内
(65) 公開番号	特開昭61-268753	(72) 発明者	広瀬 雅彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山工場内
(43) 公開日	昭和61年(1986)11月28日	(72) 発明者	三田 利弘 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山工場内
(31) 優先権主張番号	特願昭59-245885	(74) 代理人	弁理士 前田 純博
(32) 優先日	昭59(1984)11月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	佐藤 健史

(54) 【発明の名称】 ポリエステル包装材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンテレフタレート成分と、炭素数 8 以下の脂肪族オキシカルボン酸を 5～60モル%共重合したポリエチレンイソフタレート成分とをブレンドして一体構造に形成したポリエステル包装材料。

【請求項 2】 前記共重合ポリエチレンイソフタレート成分が、脂肪族オキシカルボン酸単位として、全ポリエステルの 3～25モル%の量で存在する特許請求の範囲第 1 項記載のポリエステル包装材料。

【請求項 3】 前記共重合ポリエチレンイソフタレート成分が脂肪族オキシカルボン酸単位として全ポリエステルの 5～20モル%の量で存在する特許請求の範囲第 2 項記載のポリエステル包装材料。

【請求項 4】 前記脂肪族オキシカルボン酸がグリコール酸、ヒドロアクリル酸、4-オキシ酪酸、5-オキシ吉

草酸、6-オキシカプロン酸、7-オキシエナンチン酸、8-オキシカプリル酸及びそれらの機能的誘導体から選ばれる特許請求の範囲第 1 項のポリエステル包装材料。

【請求項 5】 前記脂肪族オキシカルボン酸がグリコール酸である特許請求の範囲第 4 項のポリエステル包装材料。

【請求項 6】 前記脂肪族オキシカルボン酸の共重合割合が 10～50モル%である特許請求の範囲第 1 項のポリエステル包装材料。

【請求項 7】 前記ポリエチレンテレフタレート成分の固有粘度が 0.5～1.5 である特許請求の範囲第 1 項のポリエステル包装材料。

【請求項 8】 前記ポリエチレンイソフタレート成分の固有粘度が 0.3～1.5 である特許請求の範囲第 1 項記載のポ

リエステル包装材料。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はポリエステル包装材料に関し、詳しくは耐ガス透過性に優れかつ層間剥離のない機械的強度、透明性等の物性のすぐれたポリマーブレンドからなるポリエステル包装材料に関する。

【従来技術】

ポリエチレンテレフタレートは、その優れた機械的性質、化学的性質から繊維、フィルム、工業用樹脂等に広く用いられているが、最近では更にボトル、カップ、トレイ等の用途にも用いられている。かかる用途においては内容物保存の点から耐ガス透過性が要求されるが、ポリエチレンテレフタレートはポリエチレンの如きポリオレフィン樹脂に比べれば高い耐ガス透過性を有するものの、ガラス、アルミ等に比べれば必ずしも十分な耐ガス透過性を有するとは云えない。

そこで、ポリエチレンテレフタレートの耐ガス透過性を向上する方法が検討され、多くの提案がなされている。例えばポリエステルにポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン-酢酸ビニルケン化物、ポリエチレンイソフタレート等の耐ガス透過性素材をコーティングあるいは積層する方法（特開昭54-117565号公報、特開昭56-64839号公報、特開昭59-39547号公報、ヨーロッパ特許公開105825号公報）、ポリエステルに耐ガス透過性素材をブレンドする方法（特開昭57-10640号公報、ヨーロッパ特許公開105826号公報および特開昭59-196316号公報）、ポリエステル成形品の配向度を上げて耐ガス透過性を向上させる方法（特開昭56-151648号公報）などが提案されている。しかし、配向度を上げる方法では耐ガス透過性の向上に限界があり、また耐ガス透過性素材を用いる方法では使用後の回収再利用に問題がある。

特にポリ塩化ビニリデンやポリエチレン-酢酸ビニルケン化物をコーティング又は積層する方法にあっては、ポリエステルとは異なった樹脂を共に用いるため、ポリエステルとの接着性が悪く層間剥離を起したり、その結果容器の透明性が失われるばかりでなく回収の点からも不利である。

又、ポリエチレンイソフタレートをコーティング又は積層する方法にあっては、両層が同じポリエステル類であるためこのような欠点はないが、ポリエチレンイソフタレート自身に基づく樹脂としての固さのため積層してもろく、容器としての強度を持たせるためにはポリエチレンテレフタレートをそれ単独の場合と同じ位の肉厚にする必要があり、容器全体として重くなり軽量を特徴とする合成樹脂容器の長所が失われることとなってしまう。又、耐ガス透過性も充分ではない。

又、ポリグリコール酸を積層する方法（アメリカ特許第4,424,242号明細書）ではポリエチレンテレフタレートの成形条件では充分な機械的強度を有する成形品を得る

ことが困難であり、耐ガス透過性も不十分である。

更に、ポリエチレンテレフタレートにかわる包装材料用ポリエステルとして炭素数4から12の脂肪族ジカルボン酸を共重合させたポリアルキレンイソフタレートが提案されている（アメリカ特許第4,403,090号明細書）が、このポリエステルはポリエチレンテレフタレート包装材料のガスバリアー性を改良するには満足するものではない。

【発明の目的】

本発明は、機械的強度、透明性等の物性にすぐれ、耐ガス透過性のすぐれたポリエステル包装材料を提供することを目的とする。

【発明の構成】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート成分及び炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸を5～60モル%共重合したポリエチレンイソフタレート成分とを含む、耐ガス透過性の優れたポリエステル系のブレンドからなる包装材料である。

本発明において「ポリエチレンテレフタレート」とはテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。ポリエチレンテレフタレートは、その特性を損わない範囲で、他の酸成分及びグリコール成分が共重合されていてもよい。また、分子が実質的に線状である範囲内で、トリメリット酸、ペンタエリスリトール等の如き多官能化合物や安息香酸等の単官能化合物が共重合されていてもよい。

該ポリエチレンテレフタレート成分は、通常のエチレンテレフタレートと全く同様にして製造される。食品包装材料として使用する場合には、重合触媒としては三酸化アンチモンよりも酸化ゲルマニウムの方が、安全衛生上好ましいが、ポリオレフィン等衛生協議会のポジティブリストに適合するものであれば何でもよい。

ポリエチレンテレフタレート成分の固有粘度は機械的強度等の物性上高い方が好ましい。具体的には0.5以上1.5以下更に好ましくは0.6以上である。

本発明の包装材料に有用な「共重合ポリエチレンイソフタレート」は、エチレンイソフタレート単位を95～40モル%含有し、炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸単位を5～60モル%含有する。ポリエチレンイソフタレートにかかる脂肪族オキシカルボン酸を共重合することにより、耐ガス透過性が顕著に改善されることが予期せず見出されたのである。

共重合割合が5モル%未満であると、イソフタル酸に基づくもろさが顕著になり、得られる包装材料の強度が不十分となることがある。一方、共重合割合が60モル%を超えると、成形時の熱安定性及び成形品の物性、特に機械的強度が低下し、好ましくない。脂肪族オキシカルボン酸の共重合割合は、好ましくは10～50モル%である。炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸としては、グリ

コール酸、ヒドロアクリル酸（3-オキシプロピオン酸）、4-オキシ酪酸、5-オキシ吉草酸、6-オキシカプロン酸、7-オキシエナンチン酸、8-オキシカプリル酸が挙げられる。脂肪族オキシカルボン酸は、これらの機能的誘導体、例えば、低級アルキルエステル、分子内脱水して環状になったラクトン類（例えば β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）であつてもよい。これらの化合物のうちでは、グリコール酸がもっとも好ましい。共重合ポリエチレンイソフタレートは、好ましくは0.3以上1.5以下、更に好ましくは0.4以上、特に0.45以上が好ましい。

当然のことながら、前述の共重合ポリエチレンイソフタレートは、その特性を損わない範囲で、他の共重合成分を含んでいてもよい。また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸等の多官能化合物、 α -ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸等の単官能化合物が、ポリマーが実質的に線状とみなせる範囲内で結合されていてもよい。特に、多官能性化合物が、好ましくは0.1~0.5モル%の範囲の量で、共重合されている場合には、得られる成形品の耐クリープ性が改善されるので好ましい。

共重合ポリエチレンイソフタレートは、ポリエチレンテレフタレートと同じ様な方法で製造しうる。例えば、イソフタル酸、脂肪族系オキシカルボン酸及びエチレングリコールを用いてエステル化反応を行ない、或はイソフタル酸の低級アルキルエステル（例えばジメチルエステル）、脂肪族系オキシカルボン酸の機能的誘導体（例えば低級アルキルエステル、ラクトン等）及びエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行ない、得られた反応生成物を更に重縮合せしめることによって製造できる。また脂肪族系オキシカルボン酸またはその機能的誘導体の添加を重縮合反応開始前に変更する以外は上記方法と同様に行なつて製造することもできる。その際、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、熱安定剤等を使用することが好ましい。これらの触媒、安定剤等はポリエステル特にポリエチレンイソフタレートの触媒、安定剤等として知られているものを用いることができる。また、必要に応じて他の添加剤例えば着色剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

熱安定剤としては燐化合物を用いるのが好ましく、この場合燐として50~150ミリモル%の量で用いるのがよい。また、抗酸化剤は、共重合ポリエチレンイソフタレートの重量に対して0.1~1重量%の量で用いるのが好ましい。

本発明の包装材料は、前述のポリエチレンテレフタレート成分と共重合ポリエチレンイソフタレート成分とをブレンドして一体構造に形成したものである。本発明のポ

リエステル包装材料においては、共重合ポリエチレンイソフタレート成分は、脂肪族オキシカルボン酸単位として、全ポリエステル3~25モル%、特に5~20モル%になるような量で存在するのが好ましい。

本発明の包装材料としては、例えばボトル、コップ等、延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。又、未延伸のシートを深絞り成形して得られる容器、パイプを有底化して延伸した容器であつてもよい。更にシート又はそれを真空又は圧空成形したトレイ状のものも含む。これらの包装材料を得る方法としては、例えばボトルの場合、従来公知の押出吹込成形方法、或いは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、膨張可能な幾何学的形状物、即ち容器前駆成形体を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みによって延伸させるか、或いは軸方向に移動するパイプ前駆成形体を延伸温度に加熱し、送り速度と引き取り速度の差で延伸後無底化し、圧縮気体の吹き込みにより周方向に延伸させてボトルの形に賦形することができる。

又、容器前駆成形体或いは多層パイプ前駆成形体の加熱は、通常ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常発熱体を有する加熱オーブン中で行なうことができる。ブレンドにより包装材料を形成する場合には、容器前駆成形体を成形するに先立って、両成分を押出機により熔融混練して混合ペレットを得、次いでこれを成形に供するのが望ましい。あるいは、それぞれの成分を粒体に形成し、次いでこれらをドライブレンドし、直接成形に供することもできる。

[発明の効果]

本発明のポリエステル包装材料は、耐ガス透過性に優れ、かつ、機械的強度、透明性等の物性にも優れている。

[実施例]

以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例の各特性値は下記方法によって測定したものである。

- (1) ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ ：ポリマーの α -クロロフェノール溶液を35℃で測定した溶液粘度から算出した。
- (2) ボトル耐落下衝撃強度

ボトル内に水1000g及びクエン酸14gを充填したのちポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部に挿入し、直ちに、アルミニウム製キャップで打栓した。打栓後ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液とが十分混り合う様ボトルを振り混ぜる事により、 CO_2 を発生せしめて、 CO_2 を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。該 CO_2 充填ボトルを5℃に保ち24時間後にボトル底部を下向きとして1.5メートルの高さよりコンクリート床面に落下させた際のボトル破裂割合を調べた。

() ボトルの耐炭酸ガス透過性

ボトルの耐落下強度測定法の場合と同様にしてCO₂ 4.0倍VolumeをH₂O中に加圧溶解せしめたCO₂充填ボトルを所定温度・所定温度の雰囲気中で所定時間保持した後20℃の雰

囲気に充填ボトルを移し、内容液温度が20℃である状態でボトル内CO₂圧力を測定して残存するCO₂Volumeを測定した。

$$\text{但し } \text{CO}_2 \text{ Volume} = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

V_{H₂O} : ボトル内H₂O液容積

V_{CO₂} : ボトル内H₂O液相内に溶解する

CO₂の0℃1 atm下でのガス体

換算容積

実施例1～3、比較例1

ポリエステルA:

ジメチルテレフタレート35部、エチレングリコール22.4部、テトラブチルチタネート0.002部を反応器に入れ、150～240℃に加熱し、メタノール11.5部留出した時点で亜リン酸0.005部、二酸化ゲルマニウム0.0045部を添加250～280℃に昇温、系を徐々に減圧に引いて、1mmHgで60分反応させ、[η] 0.65のポリマーを得た。これを更に210℃で窒素気流中固相重合を行ない、[η] 0.75のポリエチレンテレフタレートを得た。これをポリエステルAとする。

ポリエステルB:

ジメチルイソフタレート17.5部、グリコール酸6.86部、エチレングリコール11.2部、テトラブチルチタネート0.002部を反応器に入れ、150～220℃に加熱し、メタノールと水を留去し、亜リン酸0.005部、二酸化ゲルマニウム0.0045部を添加、240～260℃に昇温、系を徐々に減圧

に引いて、1mmHgで90分反応させ、[η] 0.74のポリマーを得た。これをポリエステルBとする。

ポリエステルAを160℃において5時間熱風により乾燥し、別にポリエステルBを50℃において24時間真空乾燥し、両者を所定割合でブレンドして一軸単層用射出成形機でボトルのプリフォームを得た。この際の成形条件はシリンダー温度260～270℃、金型温度10℃とし、胴部外径25～26mm、肉厚3.5mm、全長155mmの一端が有底化された円筒状の成形体となしたものである。

次に、二軸延伸吹込成形機によりプリフォーム加熱温度100～130℃の条件で吹込成形し、胴部外径82mm、全高280mm、胴部肉厚320～380μm、内容積1040～1050mlのブローボトルを得た。このボトルの物性を第1表に示す。比較のためポリエステルAのみからなるボトルを成形し、このボトルの物性も第1表に比較例1として併記した。

第 1 表

	ポリエステルB中グリコール酸 mol%	ボトル中Bのブレンド割合 wt%	ボトル中オキシ酸 mol%	ボトル物性		
				落下衝撃強度 破砕率 %	耐ガス透過性、残存CO ₂ (Volume)	
					15℃×30%RH×120日	35℃×80%RH×120日
実施例 1	50	10	5	0	3.55	3.35
// 2	//	20	10	0	3.65	3.40
// 3	//	30	15	5	3.55	3.35
比較例 1	—	—	0	0	3.43	3.16

第 3 表

	ポリエステ ルB中グリ コール酸 mol%	ボトル中 Bのブレ ンド割合 wt%	ボトル中 オキシ酸 mol%	ボトル物性		
				落下衝撃強 度破裂率 %	耐ガス透過性，残存CO ₂ (Volume)	
					15°C×30%RH×120日	35°C×80%RH×120日
実施例16	50	10	5	0	3.55	3.35
// 17	//	20	10	0	3.65	3.40
// 18	//	30	15	5	3.55	3.35